

31. 5. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 6月18日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-174136
[ST. 10/C]: [JP2003-174136]

出 願 人
Applicant(s): 日産自動車株式会社

REC'D 15 JUL 2004

WIPO

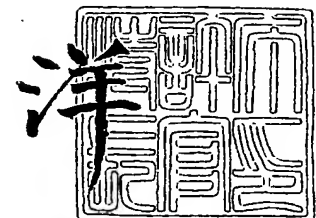
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願

【整理番号】 NM03-00175

【提出日】 平成15年 6月18日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01M 4/00

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社
社内

 【氏名】 齋藤 崇実

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社
社内

 【氏名】 堀江 英明

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社
社内

 【氏名】 嶋村 修

【特許出願人】

 【識別番号】 000003997

 【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100072349

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 八田 幹雄

 【電話番号】 03-3230-4766

【選任した代理人】

 【識別番号】 100102912

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 野上 敦

【選任した代理人】

【識別番号】 100110995

【弁理士】

【氏名又は名称】 奈良 泰男

【選任した代理人】

【識別番号】 100111464

【弁理士】

【氏名又は名称】 齋藤 悦子

【選任した代理人】

【識別番号】 100114649

【弁理士】

【氏名又は名称】 宇谷 勝幸

【選任した代理人】

【識別番号】 100124615

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 敏史

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001719

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 二次電池用電極の製造方法およびその装置並びに二次電池用電極

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電気的特性の異なる複数の種類の活物質のそれぞれを集電体上の別々の領域に付着させる場合の付着パターンをコンピュータが取得する段階と、

当該付着パターンに応じそれぞれの種類の活物質を多数の粒子として当該コンピュータが制御する噴射ノズルから噴射させて当該集電体上に付着させる段階と、

を含むことを特徴とする二次電池用電極の製造方法。

【請求項 2】 前記集電体上に付着させる段階の後に、

前記集電体上に付着させた活物質を乾燥させる段階をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池用電極の製造方法。

【請求項 3】 前記付着パターンをコンピュータが取得する段階では、

前記コンピュータが記憶装置にアクセスすることによって当該記憶装置に記憶させた付着パターンを読み込むことを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池用電極の製造方法。

【請求項 4】 前記付着パターンをコンピュータが取得する段階は、

人間が前記コンピュータを使用して前記付着パターンをディスプレイ上で描画する段階と、

描画された付着パターンを前記記憶装置に記憶させる段階と、

当該記憶装置に記憶させた付着パターンを前記コンピュータが読み込む段階と、

を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池用電極の製造方法。

【請求項 5】 前記付着パターンは、電気的特性の異なる種類の活物質のそれぞれが、前記集電体上の別々の領域において配置されるパターンであることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の二次電池用電極の製造方法。

【請求項 6】 前記付着パターンは、電気的特性の異なる種類の活物質のそ

れぞれが、前記集電体上の別々の領域において分離して規則的かつ周期的に配置されるパターンであることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の二次電池用電極の製造方法。

【請求項 7】 電気的特性の異なる複数の種類の活物質のそれぞれを集電体上の別々の領域に付着させる場合の付着パターンを生成するコンピュータと、当該コンピュータが生成した付着パターンを記憶する記憶装置と、当該記憶装置に記憶されている付着パターンに応じそれぞれの種類の活物質を多数の粒子として前記集電体上に噴射する噴射ノズルと、前記集電体に付着させた活物質を乾燥させるヒータと、を有することを特徴とする二次電池用電極の製造装置。

【請求項 8】 前記コンピュータは、人間が前記付着パターンを描画させるための情報を入力する入力端末と、当該入力された情報に基づいて前記付着パターンを描画する描画手段と、描画された付着パターンを表示するディスプレイと、を有することを特徴とする請求項 7 記載の二次電池用電極の製造装置。

【請求項 9】 前記付着パターンは、活物質の種類ごとに割り当てられた色を用いた図形で構成され、異なる色の図形は重複せずに配置されることを特徴とする請求項 7 に記載の二次電池用電極の製造装置。

【請求項 10】 前記付着パターンは、活物質の種類ごとに割り当てられた色を用いた図形で構成され、異なる色の図形は相互に分離して規則的かつ周期的に配置されることを特徴とする請求項 7 に記載の二次電池用電極の製造装置。

【請求項 11】 前記噴射ノズルは、前記活物質の種類ごとに独立して割り当てられていることを特徴とする請求項 7 に記載の二次電池用電極の製造装置。

【請求項 12】 前記噴射ノズルは、前記付着パターンを構成する図形の色ごとに独立して割り当てられていることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の二次電池用電極の製造装置。

【請求項 13】 前記噴射ノズルは、前記活物質を収容する噴射剤容器を備え、当該噴射剤容器は前記活物質を加熱するヒータを備えることを特徴とする請求項 11 または 12 に記載の二次電池用電極の製造装置。

【請求項 14】 集電体と、当該集電体上に形成された、活物質を含む電極層とを有する電極であって、

前記電極層は、電気的特性の異なる種類の活物質から構成されるそれぞれの図形が、前記集電体上の別々の領域において規則的かつ周期的に配置されて構成されていることを特徴とする二次電池用電極。

【請求項 15】 前記電気的特性は、その活物質を用いて二次電池を形成した場合の充電量と出力電圧との関係を示す特性であることを特徴とする請求項 14 記載の二次電池用電極。

【請求項 16】 請求項 14 または 15 に記載の電極を用いて構成された二次電池。

【請求項 17】 請求項 16 に記載の二次電池を複数直列、並列、または直列と並列とを組み合わせさせて接続した組電池ユニット。

【請求項 18】 請求項 17 に記載の組電池ユニットを複数直列、並列、または直列と並列とを組み合わせさせて接続した組電池。

【請求項 19】 請求項 16 に記載の二次電池、請求項 17 に記載の組電池ユニット、請求項 18 に記載の組電池を搭載した車両。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、任意の充放電特性の生成が可能な二次電池用電極の製造方法およびその装置、二次電池用電極、その二次電池用電極を用いた二次電池、その二次電池が複数直並列に接続されてなる組電池ユニット、その組電池ユニットが複数直並列に接続されてなる組電池、当該二次電池、組電池ユニット、組電池のいずれかを搭載した車両に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電気自動車（EV）、ハイブリッド自動車（HEV）、燃料電池自動車（FCV）が実用化されるに至り、これらの自動車の動力源となる電池の開発が急ピッチで行われている。この電池には、繰り返し充放電ができること、および

高出力、高エネルギー密度が実現できることなど、非常に厳しい条件が要求される。この要求を満足させるため、最近では下記特許文献1に記載されているような薄型ラミネート電池を用い、これを多数直並列に接続した電池を使用することが提案されている。

【0003】

この薄型ラミネート電池は、リチウムイオン電池の外装容器を金属製シートとしたものである。金属製シートには、外装容器内外で水蒸気、酸素などの気体の交換が行われないようにするアルミニウム箔などの金属膜、ポリエチレンテレフタレートなどの金属薄膜を物理的に保護する樹脂フィルム、およびアイオノマーなどの熱融着性樹脂フィルムを重ね合わせて多層化したラミネートシートが用いられる。外装容器の平面形状は矩形でありその厚みは数ミリ程度である。外装容器内には板状の正極と負極とが収容され液状の電解質が封入されている。

【0004】

【特許文献1】

特開 2003-151526 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の薄型ラミネート電池においては、その正極および負極を製造する際、コーターと称される道具で正極材料及び負極材料を集電箔上に塗布していたため、正極層および負極層の厚みを厳密に管理することが困難であり、均一な充放電特性を備えた二次電池を製造することが難しかった。

【0006】

本発明は、上記のような従来の問題を解消するために成されたものであり、任意の充放電特性の生成が可能な二次電池用電極の製造方法およびその装置、二次電池用電極、その二次電池用電極を用いた二次電池、その二次電池が複数直並列に接続されてなる組電池ユニット、その組電池ユニットが複数直並列に接続されてなる組電池、当該二次電池、組電池ユニット、組電池のいずれかを搭載した車両の提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記した課題を解決し、目的を達成するため、本発明にかかる二次電池用電極の製造方法は、電気的特性の異なる複数の種類の活物質のそれぞれを集電体上の別々の領域に付着させる場合の付着パターンをコンピュータが取得する段階と、当該付着パターンに応じそれぞれの種類の活物質を多数の粒子として当該コンピュータが制御する噴射ノズルから噴射させて当該集電体上に付着させる段階と、を含むことを特徴とする。

【0008】

上記方法を実施すると、集電体上で電気的特性の異なる複数の種類の活物質が付着パターンに応じて別々の領域に付着される。

【0009】

特定の充放電特性を得ようとした場合、その特性が得られるように複数の異なる材料を単純に混合して電極層を形成するのではなく、それぞれの材料を最適化した噴射剤（インク）を集電体の別々の領域に噴射して付着させる点に本発明の特徴がある。

【0010】

たとえば、特定の充放電特性を得るために、平均放電電圧が3.5Vのオリビン型鉄オリビン（ LiFePO_4 ）と平均放電電圧が3.9Vのスピネル型リチウムマンガン（ LiMn_2O_2 ）を用いる必要があるとする。オリビン型鉄オリビン（ LiFePO_4 ）は材料自体の電気導電性が非常に乏しく多量の導電材（10%以上）が必要とある。また、その粒径はサブミクロンサイズであり比表面積が非常に大きいため結着材が多量に必要となる。一方、スピネル型リチウムマンガン（ LiMn_2O_2 ）の材料自体の電気導電性は比較的良好なので、数%の導電材を混合するだけでよい。

【0011】

もし、これらの材料を単純に混合する場合、インクは、導電材、結着材が多量に必要な鉄オリビンに合わせて調製する必要がある。一方、それぞれの材料を別のインクとして調製する場合には、それぞれに最適化された最も効率の良い条件で2つのインクを作成することができる。

【0012】

本発明のように、充放電特性の異なる材料を集電体上の別々の領域に付着させたとしても、集電体上には小さなパターンが繰り返し形成されているため、電流および電圧がその表面で均等化される。このため、電池の望ましい充放電特性を生成することができるようになる。

【0013】

噴射パターンを作成するときに、膨張収縮率の大きい材料と小さい材料とを使用するとすれば、膨張収縮率の大きい材料は面積の小さなパターンとし、その小さい材料は面積の大きいパターンとする。これによって充放電時の膨張収縮による応力が緩和され、電池の寿命特性が向上される。付着させる活物質の種類や付着させる領域の大きさ、形状などの要素を決め、それを付着パターンとすることによって、所望の充放電特性を二次電池用電極に持たせることができる。

【0014】

上記した課題を解決し、目的を達成するため、本発明にかかる二次電池用電極の製造装置は、電気的特性の異なる複数の種類の活物質のそれぞれを集電体上の別々の領域に付着させる場合の付着パターンを生成するコンピュータと、当該コンピュータが生成した付着パターンを記憶する記憶装置と、当該記憶装置に記憶されている付着パターンに応じそれぞれの種類の活物質を多数の粒子として前記集電体上に噴射する噴射ノズルと、前記集電体に付着させた活物質を乾燥させるヒータと、を有することを特徴とする。

【0015】

上記装置を用いると、付着パターンに応じて電気的特性の異なる複数の種類の活物質を集電体上の別々の領域に付着させることができる。従って、所望の充放電特性を二次電池用電極に持たせることができる。

【0016】

上記した課題を解決し、目的を達成するため、本発明にかかる二次電池用電極は、集電体と、当該集電体上に形成された、活物質を含む電極層とを有する電極であって、前記電極層は、電気的特性の異なる種類の活物質から構成されるそれぞれの図形が、前記集電体上の別々の領域において規則的かつ周期的に配置され

て構成されていることを特徴とする。

【0017】

上記二次電池用電極によれば、電気的特性の異なる複数の種類の活物質を付着パターンに応じて集電体上に付着させているので、所望の充放電特性を備えさせることができる。

【0018】

上記した課題を解決し、目的を達成するため、本発明にかかる二次電池は、所望の充放電特性を備えた二次電池用電極を用いて構成したことを特徴とする。従って、二次電池に所望の充放電特性を持たせることができる。

【0019】

上記した課題を解決し、目的を達成するため、本発明にかかる組電池ユニットは、所望の充放電特性を備えた二次電池を複数直列、並列、または直列と並列とを組み合わせさせて接続したことを特徴とする。従って、組電池ユニットに所望の充放電特性を持たせることができる。

【0020】

上記した課題を解決し、目的を達成するため、本発明にかかる組電池は、所望の充放電特性を備えた組電池ユニットを複数直列、並列、または直列と並列とを組み合わせさせて接続したことを特徴とする。従って、組電池に所望の充放電特性を持たせることができる。

【0021】

上記した課題を解決し、目的を達成するため、本発明にかかる車両は、所望の充放電特性を持つ二次電池、組電池ユニット、組電池を搭載したので、その充放電特性をその車両の走行性能に合致したものとすることによって、車両の走行性能、安全性、信頼性を向上させることができる。

【0022】

【発明の効果】

本発明の二次電池用電極の製造方法及びその装置によれば、電気的特性の異なる複数の種類の活物質を付着パターンに応じて集電体上に付着させることができるので、二次電池用電極に任意の充放電特性を付与することができる。

【0023】

本発明の二次電池用電極によれば、電気的特性の異なる複数の種類の活物質が付着パターンに応じて集電体上に付着されているので、任意の充放電特性を持つことができる。

【0024】

本発明の二次電池、組電池ユニット、組電池によれば、それぞれが任意の充放電特性を持つことができる。

【0025】

本発明の車両によれば、所望の充放電特性を持つ二次電池、組電池ユニット、組電池を搭載したので、車両の走行性能、安全性、信頼性が向上する。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下に添付図面を参照して、本発明にかかる二次電池用電極の製造方法およびその装置、二次電池用電極、その二次電池用電極を用いた二次電池、その二次電池が複数直並列に接続されてなる組電池ユニット、その組電池ユニットが複数直並列に接続されてなる組電池、当該二次電池、組電池ユニット、組電池のいずれかを搭載した車両の好適な実施の形態を詳細に説明する。

【0027】

図1は、本発明にかかる二次電池用電極の製造装置の概略構成を示すブロック図である。本製造装置は、コンピュータ100、コンピュータ100にそれぞれ接続される入力端末102、ディスプレイ104、記憶装置106、噴射ノズル108および集電体110に付着された活物質を乾燥させるヒータ112を備えている。

【0028】

コンピュータ100は、描画部101を備えその描画部101では入力端末102から入力された情報に基づいて付着パターンを描画する。付着パターンの一例を挙げれば図2に示すようなものであり、付着パターンは電気的特性の異なる複数の種類の活物質(A、B)のそれぞれを集電体上の別々の領域に付着させるために設計されるパターンである。ここで、電気的特性とは、その活物質を用い

て二次電池を形成した場合の充電量と出力電圧との関係を示す特性をいう。

【0029】

付着パターンでは、異なる形状の図形（図2では活物質Aが8角形、活物質Bが4角形）を相互に分離しつつ規則的かつ周期的に配置している。それぞれの図形には色が付けられるが、その色は活物質の種類ごとに割り当てられている（図2では活物質Aが黒色、活物質Bが黄色）。なお、付着パターンをどのようなものとするかは、最終的に得ようとする二次電池の充放電特性（残存容量－出力電圧特性）を睨んで決定する。

【0030】

入力端末102は、コンピュータ100に付着パターンを描画させるための情報を入力するために使用される。この情報には、図形の形状の指定、各図形の大きさの指定、各図形の配置場所の指定、各図形の色の指定などが含まれる。

【0031】

ディスプレイ104は、コンピュータ100によって描画された付着パターンをカラー表示するものである。作業者は、このカラー表示を未ながら、所望の付着パターン完成させる。

【0032】

記憶装置106は、コンピュータ100が最終的に生成した付着パターンを記憶するものである。

【0033】

噴射ノズル108は、記憶装置106に記憶されている付着パターンに応じそれぞれの種類の活物質を多数の粒子として集電体110上に噴射するものである。噴射ノズルの種類としては、ピエゾ方式、サーマル方式、バブル方式に分類される。ピエゾ方式は、液体である噴射剤を溜める室の底に配置された、電流が流れることによって変形するピエゾ素子の変形によって、噴射剤をノズルから噴出させる方式である。サーマル方式は、発熱ヒータによって、噴射剤を加熱し、噴射剤が気化する際の水蒸気爆発のエネルギーで液体を噴出させる方式である。バブルジェット（登録商標）方式も、サーマル方式と同様、噴射剤が気化する際の水蒸気爆発のエネルギーで液体を噴出させる方式である。サーマル方式とバブル

方式とは、加熱する部位が異なるが、基本的な原理は同じである。噴射ノズル 108 の動作はコンピュータ 100 が制御する。

【0034】

噴射ノズル 108 には活物質を混入した液体の噴射剤を収容する噴射剤容器 109 が取り付けられている。噴射剤容器 109 は活物質の種類ごとに分離され、それぞれの活物質に割り当てられている専用の噴射ノズル 108 に接続される。また噴射剤容器には必要に応じて、攪拌機およびヒータを備えると良い。噴射ノズル 108 は、付着パターンとして描かれている図形の色ごとに割り当てられている。このように、付着パターンに描かれている図形の色と活物質の種類が対応付けられているので、コンピュータ 100 は付着パターンに描かれている図形の色に応じて異なる噴射ノズルを駆動する。

【0035】

ヒータ 112 は、集電体 110 に付着させた活物質を乾燥させるために設けられている。集電体 110 上には付着パターンに相似するパターンが形成されるが、パターンが形成された後に集電体 110 は乾燥炉（図示せず）に搬入され、ヒータ 112 によって加熱される。

【0036】

本発明は、所望の電気的特性を有する二次電池用電極をインクジェット方式によって形成する。インクジェット方式とは、少なくとも活物質を含んだ液体の噴射剤（以降はインクと称する）をノズルから噴出させて、インクを対象物に付着させる印刷方式を意味する。インクジェット方式を用いて電極層を形成するには、電極層を形成するためのインクを準備する。正極層を製造するのであれば、正極層の構成要素を含む正極インクを調製する。負極層を製造するのであれば、負極層の構成要素を含む負極インクを調製する。例えば、正極インクには、正極活物質が少なくとも含まれる。正極インクには、他にも、導電材、リチウム塩、溶媒などが含まれる。正極のイオン伝導性を向上させるために、重合によって高分子電解質となる高分子電解質原料および重合開始剤が、正極インク中に含まれてもよい。

【0037】

集電体、活物質など、二次電池用電極を構成する材料は、本発明においては特に限定されない。公知の材料が、用いられうる。新たに開発された材料が用いられてもよい。本発明の二次電池用電極が、リチウム電池用の電極である場合には、正極活物質としては、 LiMn_2O_4 などの $\text{Li}-\text{Mn}$ 系複合酸化物や LiNiO_2 などの $\text{Li}-\text{Ni}$ 系複合酸化物が挙げられる。場合によっては、2種以上の正極活物質が併用されてもよい。負極活物質としては、結晶性炭素材や非結晶性炭素材が挙げられる。具体的には、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、活性炭、カーボンファイバー、コークス、ソフトカーボン、ハードカーボンなどが挙げられる。場合によっては、2種以上の負極活物質が併用されてもよい。なお、インクジェット方式を用いて、電極層を形成する方法については、後で、詳述する。

【0038】

次に、電極層を形成する基材を準備する。基材は、二次電池において電極層に隣接する部材、例えば、集電体や高分子電解質膜が用いられる。集電体の一般的な厚みは、 $5\sim 20\mu\text{m}$ である。ただし、この範囲を外れる厚さの集電体を用いてもよい。基材をインクジェット方式によりインクを印刷可能な装置に供給する。そして、基材に対して、インクジェット方式によりインクを噴出させ、基材に付着させる。インクジェットのノズルから噴出されるインクの量は、非常に微量であり、しかも、略等体積の量を噴出させることが可能である。また、インクジェット方式を用いれば、電極層の厚さや形状が、精密に制御されうる。

【0039】

従来の塗布機を用いて電極層を形成する場合には、複雑な形状の電極層を形成することは困難である。一方、インクジェット方式を用いれば、コンピュータ上で所定の噴射パターンをデザインし、それを単に印刷するだけで、所望の電気的特性を持つ電極層が形成される。厚さに関しても、1回の印刷では電極層の厚さが不足する場合には、同一面に対して、2回以上印刷を繰り返せばよい。つまり、同じインクを、同一の基材に重ねて印刷する。それにより、所望の厚さを有する電極層が形成される。

【0040】

電極層の厚さは、特に限定されない。一般的には、正極層の厚みは1～100 μm 、負極層の厚みは1～140 μm 程度である。

【0041】

本発明の二次電池用電極は、インクジェット方式を用いて形成されうるが、インクジェット方式については、特に限定されない。実施例に記載するように、使用するインクに応じて必要な改良を施してもよい。インクジェット方式は、現在において、非常に広く知られた技術であり、インクジェット方式についての詳細な説明は省略する。

【0042】

本発明の方法を用いて二次電池用電極を製造するには、まずインクジェット方式によって、電極層が形成される基材を準備する。基材としては、集電体または高分子電解質膜が用いられうる。基材を単独でインクジェット装置に供給することが困難な場合には、基材を紙などの媒体に貼り付けて、これをインクジェット装置に供給する方式を用いればよい。

【0043】

インクジェット方式による印刷に先立ち、正極インク、負極インクを準備する。高分子電解質膜もインクジェット方式によって作製する場合には、電解質インクも準備する。

【0044】

正極インク中に含有される成分としては、正極活物質、導電材、高分子電解質原料、リチウム塩、重合開始剤、および溶媒が挙げられる。少なくとも正極活物質が含有される。正極活物質としては、平均電圧3.5Vのオリビン、平均電圧3.9Vのスピンエルマンガン、平均電圧3.8Vのコバルト、平均電圧3.7Vのニッケルなどを挙げることができる。エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのマクロマーなどの高分子電解質原料とベンジルジメチルケタールなどの重合開始剤を含有して、正極層を印刷した後、重合させて電極層のイオン伝導性を向上させてもよい。これらの成分は、溶媒中に加えられ十分に攪拌される。溶媒は、特に限定されないが、例えば、アセトニトリルが挙げられる。

【0045】

正極インク中に含有される成分の配合比は、特に限定されない。ただし、正極インクの粘度は、インクジェット方式が適用できる程度に低くあるべきである。粘度を低く保つ方法としては、溶媒の配合量を増加させる方法、および、正極インクの温度を上昇させる方法が挙げられる。ただし、溶媒の配合量を増加させすぎると、電極層における単位体積辺りの活物質量が減少するので、溶媒の配合量は最低限に抑えるとよい。高分子電解質原料やその他の化合物を、粘度が低くなるように改良してもよい。

【0046】

負極インク中に含有される成分としては、負極活物質、導電材、高分子電解質原料、リチウム塩、重合開始剤、および溶媒が挙げられる。少なくとも負極活物質が含有される。負極活物質としては、ハードカーボン、グラファイト、チタン、及びその合金を挙げることができる。エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのマクロマーなどの高分子電解質原料とベンジルジメチルケタールなどの重合開始剤を含有して、負極層を印刷した後、重合させて電極層のイオン伝導性を向上させてもよい。これらの成分は、溶媒中に加えられ十分に攪拌される。溶媒は、特に限定されないが、例えば、アセトニトリルが挙げられる。

【0047】

負極インク中に含有される成分の配合比は、特に限定されない。配合比についての説明は、正極インクについてしたとおりであるので、ここでは説明を省略する。

【0048】

電解質インク中に含有される成分としては、高分子電解質原料、リチウム塩、重合開始剤、および溶媒が挙げられる。少なくとも高分子電解質原料が含有される。高分子電解質原料としては、インクジェット後の重合により、高分子電解質層を形成しうる化合物であれば、特に限定されない。例えば、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのマクロマーが挙げられる。これらの成分は、溶媒中に加えられ十分に攪拌される。溶媒は、特に限定されないが、例えば、アセトニトリルが挙げられる。

【0049】

電解質インク中に含有される成分の配合比は、特に限定されない。配合比についての説明は、正極インクについてしたとおりであるので、ここでは説明を省略する。電解質インクにおいては、高分子電解質原料が比較的多く含まれるが、高分子電解質原料はインクの粘度を向上させやすいので、留意すべきである。なお、電解質インクは、作製される電池に含まれる電解質が液体であるような場合には、必要ないことは勿論である。

【0050】

噴射ノズル108に供給される各インクの粘度は、特に限定されないが、好ましくは1～100cP程度である。

【0051】

噴射ノズル108より噴出される粒子の体積は、好ましくは、1～100ピコリットルの範囲である。インクジェット装置を用いて噴出される粒子の体積は、略同一であり、製造される電極および電池は、非常に均一性が高い。

【0052】

噴射ノズル108によって1回粒子を付着させただけでは、電極層の膜厚が不十分な場合には、同一の箇所には2回以上粒子を付着させて、電極層の厚さを増加させてもよい。「同一の箇所」とは、1回目のインクジェット装置による印刷によって電極層が形成された部位と、同じ部位を意味する。つまり、同一の材料による重ね塗りである。このような手法を用いて、均一な厚さの電極層を積層することにより、電極の厚みを増加させる。インクジェット方式で電極層を形成する場合には、形成される電極層の均一性が非常に高いため、何回も積層させた場合であっても、高い均一性が維持される。

【0053】

電極層が形成された後は、乾燥により溶媒が除去される。高分子電解質原料を配合しているのであれば、重合により高分子電解質を形成させるために、重合処理を施してもよい。例えば、光重合開始剤を加えた場合には、例えば、紫外線を照射して、重合を開始させる。これにより電極が完成する。

【0054】

本発明の電極の製造方法が適用される工程は、最終的に製造される電池に応じ

て異なる。例えば、正極および負極中に液体の電解質を介在させ、それらを該増材中に封止してなる、リチウムイオン電池を作製する場合には、正極および負極のそれぞれを、本発明に従って製造し、それらを用いて二次電池を組み立てればよい。全固体バイポーラ電池を作製する場合には、集電体を基材として、正極層、高分子電解質膜、および負極層を順番にインクジェット方式で作製し、集電体を積層させる。必要に応じて、この作業を繰り返せることにより、何層にも積層した全固体バイポーラ電池が完成する。この場合には、正極層、高分子電解質膜、および負極層の作成に、本発明が用いられる。

【0055】

なお、工業的な生産過程においては、生産性を向上させるために、最終的な電池のサイズよりも大きい電極を作製し、これを所定の大きさにカットする工程を採用してもよい。

【0056】

図3は、本発明にかかる二次電池用電極の製造方法の手順を示すフローチャートである。本発明にかかる二次電池用電極は次のような手順で製造される。

【0057】

まず、作業者は、入力端末102からたとえば図2に示したような付着パターンの描画に必要な情報を入力する。コンピュータ100の描画部101は入力された情報に基づいて付着パターンを描画し、その付着パターンをディスプレイ104上に表示する。従って、作業者はあたかも絵を描くかのようにしてディスプレイ104上の付着パターンを見ながら入力端末102から必要な情報を入力し、所望の付着パターンを生成する。(S1)。次に、コンピュータ100は描画した付着パターンを記憶装置106に記憶させる(S2)。そして、二次電池用電極を製造するとき、コンピュータ100は記憶装置106にアクセスし、記憶装置106に記憶されている付着パターンを読み込む(S3)。

【0058】

コンピュータ100は、読み込んだ付着パターンに応じて複数の噴射ノズル108の動作を個別に制御し、付着パターンに応じそれぞれの種類の活物質を多数の粒子として噴射させて集電体110上に付着させる。噴射パターンは、図2に

示したように、電気的特性の異なる種類の活物質のそれぞれが、集電体 110 上の別々の領域において分離して規則的かつ周期的に配置されるようにデザインされたパターンである。

【0059】

噴射剤容器 109 のそれぞれには集電体 110 に噴射されるべき種類の活物質を含む粘度調整された液体が収容されている。噴射剤容器 109 は収容される活物質の種類ごとに設けられ、それぞれの噴射剤容器 109 はそれぞれの噴射ノズル 108 に接続されている。従って、コンピュータ 100 は、図 2 の付着パターンにおいて、黒色で描かれている活物質 A を噴射させるときにはそれを噴射する噴射ノズル 108 を駆動させ、黄色で描かれている活物質 B を噴射させるときにはそれを噴射する噴射ノズル 108 を駆動させる。一般的なプリンタが描画するのと同じように活物質の噴射を 1 ラインずつ行うのであれば、その噴射を行う際に噴射ノズル 108 と集電体 110 を相対移動させなければならない。一方、多数の噴射ノズル 108 を面状に配置してその噴射を面状に行うのであれば、噴射ノズル 108 と集電体 110 を相対移動させる必要はない。

【0060】

また、形成される層の厚みは同一の噴射パターンを重ね画きする回数で調整する (S4)。そして、最後に、集電体 110 上に付着させた活物質を乾燥させるため、集電体 110 を乾燥炉内に搬送し、その内部に設けられているヒータ 112 で加熱する (S5)。

【0061】

なお、二次電池用電極がバイポーラ電極である場合、集電体 110 の片面に正極層を他面に負極層をそれぞれ形成しなければならないので、上記の手順は正極層を形成する場合と負極層を形成する場合の 2 回行われる。このとき、正極層の噴射パターンと負極層の噴射パターンは異なっている。当然のことながら、正極層を形成するために噴射される活物質の種類と負極層を形成するために噴射される活物質の種類は異なる。

【0062】

図 4 は、以上のような手順を経て形成された二次電池用電極 (バイポーラ電極

）の上面図である。図に示すように、集電体 110 の面上の一回り小さい領域（斜線部分）には、図 2 に示したような噴射パターンを活物質によって描いた電極層 111 が形成されている。従って、電極層 111 は、電気的特性の異なる種類の活物質から構成されるそれぞれの図形が、集電体 110 上の別々の領域において分離して規則的かつ周期的に配置されることになる。バイポーラ電極の場合、集電体 110 の両面に電極層が形成されるが、図 4 の電極層 111 が正極層であれば、この反対側の面には負極層が形成される。本発明にかかる二次電池用電極では、異なる種類の活物質をそれぞれの領域に散在させた形態で電極層を形成しているので、それぞれの活物質をどの程度の割合で散在させるかによって所望の電気的特性（充電量と出力電圧との関係）を有する二次電池を容易に形成することができる。

【0063】

図 5 は、本発明にかかる二次電池用電極を用いた二次電池の外観図である。二次電池 120 はその内部に電池要素が収容されているが、電池要素は本発明にかかる複数の二次電池用電極（バイポーラ電極）を、電解質を介して交互に積層したものである。この電池要素は、高分子－金属複合ラミネートフィルム 122 によって密封されている。電池要素には正極端子 124 と負極端子 126 が接続されており、これらの端子 124、126 はラミネートフィルム 112 から引き出されている。

【0064】

本発明の二次電池を複数直列に、並列に、または直列と並列とを組み合わせることで接続することによって組電池ユニットを構成してもよい。図 6 は、組電池ユニット 200 の平面図、前面図、および側面図である。組電池ユニット 200 は、外装ケース 202 中に載置される。複数の二次電池 120 は、外装ケース 202 内で直列に、並列に、または直列と並列とを組み合わせることで接続されている。外装ケース 202 からは、すべての二次電池 120 の正極または負極に接続される端子 204 が引き出され、他の装置との接続に用いられる。なお、図 6 は、組電池の搭載状態を明確にすべく、透視図として描かれている。

【0065】

組電池ユニット 200 は、さらに、直列に、並列に、または直列と並列とを組み合わせて接続されて、組電池を構成していてもよい。図 7 は、組電池の斜視図である。組電池 300 は、連結板 302 および連結ネジ 304 を用いて固定され、直列または並列に接続される。なお、組電池 300 の間および最下部には、外部弾性体が配置され、外部から加えられる衝撃を緩和する。

【0066】

組電池ユニット 200 および組電池 300 における二次電池 120 の数および接続の仕方は、電池に求める出力および容量に応じて決定されるとよい。組電池ユニットまたは組電池を構成した場合、素電池と比較して、電池としての安定性が増す。組電池ユニットまたは組電池を構成することにより、1つのセルの劣化による電池全体への影響を低減しうる。

【0067】

組電池ユニットまたは組電池は、車両に用いられうる。参考までに、図 8 に、本発明の組電池ユニット 200 または組電池 300 を搭載する車両 400 の側面模式図を示す。車両 400 に搭載される組電池ユニット 200 または組電池 300 は、その車両の動力性能、走行性能に適合した電気的特性を有する。このため、本発明の二次電池 120、組電池ユニット 200 または組電池 300 を搭載してなる車両は高い耐久性を有し、長期間に渡って使用した後であっても十分な出力を提供しうる。また、電池の占有体積が小さいため、車両空間が広がる。また、本発明の電池は、振動に対する耐久性が高く、自動車のような振動が耐えず加えられる環境において使用されても、共振による電池の劣化が生じにくい。

【0068】

また、小型であることも、車両に適用する上で、大きな利点である。例えば、インクジェット方式で電極および高分子電解質を製造したバイポーラ電池を、形成するとする。このとき、集電体の厚さが $5\mu\text{m}$ 、正極層の厚さが $5\mu\text{m}$ 、固体電解質層の厚さが $5\mu\text{m}$ 、負極層の厚さが $5\mu\text{m}$ であり、1電池要素の厚さが $20\mu\text{m}$ であるとする。これを 100 層積層し、420V の出力のバイポーラ電池を製造したとすると、電池の体積 0.5 リットルで、出力 25kW、70Wh となる。理論上、従来の電池に対し、1/10 以下のサイズの電池で、同等の出力

が取り出せる。

【0069】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明する。以下の実施例においては、特に断りのない限り、高分子電解質原料、リチウム塩、正極活物質、および負極活物質として、以下の材料を用いた。

- ・高分子電解質原料：エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのマクロマー
- ・リチウム塩： $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ (以下、「BETI」と略す)
- ・正極活物質：スピネル型 LiMn_2O_4 (平均粒子径： $0.6\ \mu\text{m}$)
- ・負極活物質：粉碎したグラファイト (平均粒径： $0.7\ \mu\text{m}$)
- ・光重合開始剤：ベンジルジメチルケタール

高分子電解質原料は、特開 2002-110239 号公報記載の方法に準じて合成した。また、負極インク、正極インクおよび電解質インクの調製、印刷、電池の組み立ては、露点 -30°C 以下の乾燥雰囲気下で行った。

【0070】

(実施例 1)

正極層を形成するために鉄オリビンを用いた正極インクとスピネルマンガンを用いた正極インクの 2 種類のインクを用意し、負極層を形成するためにグラファイトを用いた負極インクを用意した。正極層と負極層は、コンピュータを用いて作成した噴射パターンに基づいて形成した。

【0071】

<正極インクの調製>

鉄オリビンインク

平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ の鉄オリビン (LiFePO_4) (37 重量%)、導電材としてアセチレンブラック (15 重量%)、高分子電解質原料 (32 重量%)、BETI (16 重量%)、および光重合開始材 (高分子電解質原料に対して 0.1 質量%) としてベンジルジメチルケタノールを加えて十分に攪拌してスラリーを調製した。このときのインクの粘度は約 $300\ \text{cP}$ であった。また、 60°C における粘度は $30\ \text{cP}$ であった。インクの粘度が十分でない場合、前述の噴射剤

容器109に設けたヒータで加熱して粘度を適宜調整する。鉄オリビン は導電性が低いため、多くの導電材が必要であり、また、比表面積が大きい ため多くの結着材が必要である。

【0072】

スピネルマンガンインク

平均粒径 $0.6 \mu\text{m}$ のリチウムマンガン (LiMn_2O_2) (47重量%)、導電材としてアセチレンブラック (13重量%)、高分子電解質原料 (27重量%)、BETI (13重量%)、および光重合開始材 (高分子電解質原料に対して 0.1質量%) としてベンジルジメチルケタノールを加えて十分に攪拌してスラリーを調製した。このときのインクの粘度は約 200 cP であった。また、60℃における粘度は 20 cP であった。

【0073】

<負極インクの調製>

グラファイトインク

平均粒径 $0.7 \mu\text{m}$ のグラファイト (60重量%)、高分子電解質原料 (27重量%)、BETI (13重量%)、および光重合開始材 (高分子電解質原料に対して 0.1質量%) としてベンジルジメチルケタノールを加えて十分に攪拌してスラリーを調製した。このときのインクの粘度は約 200 cP であった。また、60℃における粘度は 20 cP であった。

【0074】

<電池の作成>

調製したインクおよび市販のインクジェットプリンタを用いて、以下の手順により、電極層を形成した。なお、上記のインクを使用した場合、インクの粘度が低く、活物質が沈殿する懸念があったので、インク溜りを常に回転翼を用いて攪拌した。

【0075】

インクジェットプリンタは、市販のコンピュータおよびソフトウェアによって制御された。正極層を作製する際に、調製した上記2種類の正極インクを用いた。正極層は、コンピュータ上で作成した図9の噴射パターンを、インクジェット

プリンタを用いて印刷することによって作製された。この噴射パターンでは、スピネルマンガンと鉄オリビンの容量が9：1になるように塗布面積をデザインした。なお、金属箔を直接プリンタに供給する事は困難だったので、A4版上質紙にこれらを貼り付け、これをプリンタに供給し、印刷した。

【0076】

インクジェットプリンタに正極インクを導入し、コンピュータ上で作成した噴射パターンを、集電体としての厚さ20 μ mのアルミ箔上に印刷した。インクジェットプリンタから噴出される、正極インクの粒子の体積は、約2ピコリットルであった。同一面に、正極インクを5回印刷することにより、正極層を形成した。

【0077】

印刷後、溶媒を乾燥させるために60℃の真空オーブン（乾燥炉）中で2時間乾燥を行った。乾燥後、高分子電解質原料を重合させるために、真空中、紫外線を20分間照射し、集電体上に正極層を積層させた。

【0078】

次に、インクジェットプリンタに負極インクを導入し、コンピュータ上で作成した噴射領域のみを規定する噴射パターンを、正極層が形成されている反対側の面のアルミ箔上に印刷した。インクジェットプリンタから噴出される、負極インクの粒子の体積は、約2ピコリットルであった。同一面に、負極インクを5回印刷することにより、負極層を形成した。集電体の両面に電極層を形成した後、所定の電池サイズになるようにカットした。

【0079】

印刷後、溶媒を乾燥させるために60℃の真空オーブン（乾燥炉）中で2時間乾燥を行った。乾燥後、高分子電解質原料を重合させるために、真空中、紫外線を20分間照射し、集電体上に負極層を積層させた。

【0080】

上記のようにして作成した正極の充放電カーブは、図10に示すようなものとなった。また、負極にグラファイトを用いた電池の充放電カーブは、図11に示すようなものとなった。両放電カーブとも、放電がある程度まで進むと、電圧が

急に低下するようなカーブとなった。

【0081】

(実施例2)

正極層を形成するためにスピネルマンガンを用いた正極インクを用意し、負極層を形成するためにグラファイトを用いた負極インクとチタン酸リチウムを用いた2種類のインクを用意した。正極層と負極層は、コンピュータを用いて作成した噴射パターンに基づいて形成した。スピネルマンガンを用いた正極インクは実施例1と同様にして調製した。

【0082】

<負極インクの調製>

グラファイトインク

グラファイトを用いた負極インクは実施例1と同様にして調製した。

【0083】

チタン酸リチウムインク

平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) (37重量%)、導電材としてアセチレンブラック (15重量%)、高分子電解質原料 (32重量%)、BETI (16重量%)、および光重合開始材 (高分子電解質原料に対して0.1質量%) としてベンジルジメチルケタノールを加えて十分に攪拌してスラリーを調製した。このときのインクの粘度は約300cPであった。また、60℃における粘度は30cPであった。

【0084】

<電池の作成>

実施例1と同様に、調製したインクおよび市販のインクジェットプリンタを用いて、以下の手順により、電極層を形成した。なお、上記のインクを使用した場合、インクの粘度が低く、活物質が沈殿する懸念があったので、インク溜りを常に回転翼を用いて攪拌した。

【0085】

インクジェットプリンタは、市販のコンピュータおよびソフトウェアによって制御された。負極層を作製する際に、調製した上記2種類の負極インクを用いた

。負極層は、コンピュータ上で作成した図12の噴射パターンを、インクジェットプリンタを用いて印刷することによって作製された。この噴射パターンでは、グラファイトとチタン酸リチウムの容量が9：1になるように塗布面積をデザインした。なお、金属箔を直接プリンタに供給する事は困難だったので、A4版上質紙にこれらを貼り付け、これをプリンタに供給し、印刷した。

【0086】

インクジェットプリンタに負極インクを導入し、コンピュータ上で作成した噴射パターンを、集電体としての厚さ20 μ mのアルミ箔上に印刷した。インクジェットプリンタから噴出される、負極インクの粒子の体積は、約2ピコリットルであった。同一面に、負極インクを5回印刷することにより、正極層を形成した。

【0087】

印刷後、溶媒を乾燥させるために60℃の真空オーブン（乾燥炉）中で2時間乾燥を行った。乾燥後、高分子電解質原料を重合させるために、真空中、紫外線を20分間照射し、集電体上に負極層を積層させた。

【0088】

次に、インクジェットプリンタに正極インクを導入し、コンピュータ上で作成した噴射領域のみを規定する噴射パターンを、負極層が形成されている反対側の面のアルミ箔上に印刷した。インクジェットプリンタから噴出される、正極インクの粒子の体積は、約2ピコリットルであった。同一面に、正極インクを5回印刷することにより、正極層を形成した。集電体の両面に電極層を形成した後、所定の電池サイズになるようにカットされた。

【0089】

印刷後、溶媒を乾燥させるために60℃の真空オーブン（乾燥炉）中で2時間乾燥を行った。乾燥後、高分子電解質原料を重合させるために、真空中、紫外線を20分間照射し、集電体上に正極層を積層させた。

【0090】

上記のようにして作成した負極の充放電カーブは、図13に示すように、ある程度放電が進むと急に電圧が上昇する特性を呈するものとなった。また、正極に

スピネルマンガンを用いた電池の充放電カーブは、図14に示すように、ある程度放電が進むと急に電圧が下降する特性を呈するものとなった。

【0091】

（比較例1）

比較例1では、実施例1のように、鉄オリビンを用いた正極インクとスピネルマンガンを用いた正極インクの2種類のインクのインクを、噴射パターンに従って別々の領域に吹き付けて電極層を形成するのではなく、鉄オリビンとスピネルマンガンの混合インクをべた吹きして電極層を形成した。正極インクと負極インクは次のようにして調製した。

【0092】

＜正極インクの調製＞

鉄オリビンとスピネルマンガンの混合インク

導電性が低く、比表面積が大きい鉄オリビンに合わせた条件で正極インクを調製した。

【0093】

平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ の鉄オリビン (LiFePO_4) (3重量%) と平均粒径 $0.6\ \mu\text{m}$ のリチウムマンガン (LiMn_2O_2) (34重量%) とを混合し、導電材としてアセチレンブラック (15重量%)、高分子電解質原料 (32重量%)、BETI (16重量%)、および光重合開始材 (高分子電解質原料に対して 0.1質量%) としてベンジルジメチルケタノールを加えて十分に攪拌してスラリーを調製した。このときのインクの粘度は約 300 cP であった。また、60℃における粘度は 30 cP であった。

【0094】

＜負極インクの調製＞

グラファイトインク

グラファイトを用いた負極インクは実施例1と同様にして調製した。

【0095】

＜電池の作成＞

実施例1、2と同様に、調製したインクおよび市販のインクジェットプリンタ

を用いて電極層を形成した。

【0096】

インクジェットプリンタは、市販のコンピュータおよびソフトウェアによって制御された。正極層はコンピュータ上で作成した噴射領域のみを規定する図15の噴射パターン（べた吹きパターン）を、インクジェットプリンタを用いて印刷することによって作製された。

【0097】

インクジェットプリンタに正極インクを導入し、コンピュータ上で作成した噴射パターンを、集電体としての厚さ20 μ mのアルミ箔上に印刷した。インクジェットプリンタから噴出される、正極インクの粒子の体積は、約2ピコリットルであった。同一面に、負極インクを5回印刷することにより、正極層を形成した。

【0098】

印刷後、溶媒を乾燥させるために60℃の真空オーブン（乾燥炉）中で2時間乾燥を行った。乾燥後、高分子電解質原料を重合させるために、真空中、紫外線を20分間照射し、集電体上に正極層を積層させた。

【0099】

次に、インクジェットプリンタに負極インクを導入し、コンピュータ上で作成した噴射領域のみを規定する噴射パターンを、正極層が形成されている反対側の面のアルミ箔上に印刷した。インクジェットプリンタから噴出される、負極インクの粒子の体積は、約2ピコリットルであった。同一面に、負極インクを5回印刷することにより、負極層を形成した。集電体の両面に電極層を形成した後、所定の電池サイズになるようにカットした。

【0100】

印刷後、溶媒を乾燥させるために60℃の真空オーブン（乾燥炉）中で2時間乾燥を行った。乾燥後、高分子電解質原料を重合させるために、真空中、紫外線を20分間照射し、集電体上に負極層を積層させた。

【0101】

上記のようにして作成した電池の充放電カーブは、図16に示すように、ある

程度放電が進むと急に電圧が下降する特性を呈するものとなった。

(比較例 2)

比較例 2 では、実施例 2 のように、噴射パターンに従ってグラファイトを用いた負極インクとチタン酸リチウム用いた負極インクの 2 種類のインクのインクを分離された別々の領域に吹き付けて電極層を形成するのではなく、グラファイトとチタン酸リチウムの混合インクをべた吹きして電極層を形成した。正極インクと負極インクは次のようにして調製した。

【0102】

<正極インクの調製>

スピネルマンガンインク

スピネルマンガンを用いた正極インクは実施例 1 と同様にして調製した。

【0103】

<負極インクの調製>

グラファイトとチタン酸リチウムの混合インク

平均粒径 $0.7 \mu\text{m}$ のグラファイト (29 重量%) と平均粒径 $0.6 \mu\text{m}$ のチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) (8 重量%) とを混合し、導電材としてアセチレンブラック (15 重量%)、高分子電解質原料 (32 重量%)、BETI (16 重量%)、および光重合開始材 (高分子電解質原料に対して 0.1 質量%) としてベンジルジメチルケタノールを加えて十分に攪拌してスラリーを調製した。このときのインクの粘度は約 300 cP であった。また、60℃における粘度は 30 cP であった。

【0104】

<電池の作成>

正極層はコンピュータ上で作成した噴射領域のみを規定する図 17 の噴射パターン (べた吹きパターン) を、インクジェットプリンタを用いて印刷することによって作製された。負極層はコンピュータ上で作成した噴射領域のみを規定する噴射パターンを、正極層が形成されている反対側の面のアルミ箔上に印刷することによって作製された。電池の作成は比較例 1 と全く同様の方法により行われた。作成された電池の充放電カーブは、図 18 に示すように、ある程度放電が進む

と急に電圧が下降する特性を呈するものとなった。

【0105】

(比較例3)

比較例3では、比較例1、2のように電気的特性の異なる2種類のインクを混合するのではなく、スピネルマンガンインクをべた吹きして正極層を、グラファイトインクをべた吹きして負極層をそれぞれ形成した。

【0106】

<正極インクの調製>

スピネルマンガンインク

スピネルマンガンを用いた正極インクは実施例1と同様にして調製した。

【0107】

<負極インクの調製>

グラファイトインク

グラファイトを用いた負極インクは実施例1と同様にして調製した。

【0108】

<電池の作成>

正極層はコンピュータ上で作成した噴射領域のみを規定する図19の噴射パターンを、インクジェットプリンタを用いて印刷することによって作製された。負極層はコンピュータ上で作成した噴射領域のみを規定する噴射パターンを、正極層が形成されている反対側の面のアルミ箔上に印刷することによって作製された。電池の作成は比較例1と全く同様の方法により行われた。作成された電池の充放電カーブは、図20に示すようなものとなった。

【0109】

(比較検討)

正極または負極インクとして用いる鉄オリビン、グラファイト、チタン酸リチウム、スピネルマンガン、ハードカーボンは、それぞれ単体では図21に示すような充放電カーブを描く、このような固有の電気的特性を有する材料を組み合わせ所定のパターンで付着させることによって所望の電気的特性を持つ電池を故意に作り出すことができる。

【0110】

実施例1の方法で作成した電池の放電カーブは、図10に示すように、スピネルマンガン由来の3.5V以上の部分とオリビン鉄由来の3.4V付近の2段階のカーブとなっている。このように2段階のカーブを持たせると、電池の残存容量のあるところで出力電圧が急激に変化することになるので、容量検知が容易になり、残存容量を検出するために、非常に小さな電圧変化まで検知できる非常に高価な電圧検出回路を設ける必要がなくなる。

【0111】

実施例1では鉄オリビンの容量を全体の10%としたが、この値は作成する噴射パターンを変えることによって自由に設定できる。実施例1の電池の放電容量は約100 μ Ahであった。一方、単純に活物質を混合して作成した比較例1の方法で作成した電池は、その放電カーブ(図16)が実施例1の放電カーブ(図10、図11)と類似しているものの、その放電容量は約85 μ Ahであり、実施例1の電池とは放電容量の点で15%程度小さなものとなった。これは、比較例1において、アセチレンブラックと電解質の量を、鉄オリビンに対して最適化した組成としたために、単位容積あたりに含まれる活物質の量が少なくなったためである。

【0112】

実施例2の方法で作成した電池の放電カーブは、図13に示すように、グラファイトとスピネルマンガン由来の4V付近の放電部分とチタン酸リチウムとスピネルマンガン由来の2.5V付近の2段階のカーブとなっている。この場合も電池の残存容量の検出が容易になるのは実施例1と同様である。また、過放電されても、負極電位がチタン酸リチウム由来の1.5V付近でしばらく維持されるため、集電箔が溶け出してしまう電位まで上昇することを抑制する効果がある。従って、実施例2の電池は過放電に強い電池となる。

【0113】

一方、比較例2の方法で作成した電池は、放電カーブ(図18)が実施例2(図13)と類似しているものの、放電容量は実施例2の電池の半分程度しかない。これは、比較例2のインクの組成をチタン酸リチウムに対して最適化したため

、単位容積あたりに含まれる活物質の量が少なくなったためである。

【0114】

比較例3の方法で作成した電池の放電カーブは、図20に示すように、ほぼスピネルマンガン由来の放電カーブ（図21参照）と同じ形状になっている。その放電カーブは実施例1、2の場合と違って滑らかなものとなっているので、電池の残存容量の検出は非常に高価な電圧検出回路によって行わなければならない。

【0115】

以上のように、それぞれの活物質に最適な組成でインクを作成し、そのインクを最適な付着パターンで集電体に付着させることによって、エネルギーの大きな電池を作成できることがわかる。このような複数の種類のインクを用いて同一平面状に同時に噴射パターンを印刷できるのはインクジェットプリンタを使用したからであり、従来のように、バーコーダーやダイコーターを用いて噴射パターンを描くのは不可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明にかかる二次電池用電極の製造装置の概略構成を示すブロック図である。

【図2】

付着パターンの一例を示す図である。

【図3】

本発明にかかる二次電池用電極の製造方法の手順を示すフローチャートである。

【図4】

本発明にかかる二次電池用電極（バイポーラ電極）の上面図である。

【図5】

本発明にかかる二次電池用電極を用いた二次電池の外観図である。

【図6】

組電池ユニットの平面図、前面図、および側面図である。

【図7】

組電池の斜視図である。

【図 8】

本発明の組電池ユニットまたは組電池を搭載する車両の側面模式図である。

【図 9】

実施例 1 における噴射パターンを示す図である。

【図 10】

実施例 1 で得られた正極の充放電カーブを示す図である。

【図 11】

実施例 1 で得られた、負極にグラファイトを用いた電池の充放電カーブを示す図である。

【図 12】

実施例 2 における噴射パターンを示す図である。

【図 13】

実施例 2 で得られた負極の充放電カーブを示す図である。

【図 14】

実施例 2 で得られた、正極にスピネルマンガンを用いた電池の充放電カーブを示す図である。

【図 15】

比較例 1 における噴射パターンを示す図である。

【図 16】

比較例 1 で得られた電池の充放電カーブを示す図である。

【図 17】

比較例 2 における噴射パターンを示す図である。

【図 18】

比較例 2 で得られた電池の充放電カーブを示す図である。

【図 19】

比較例 3 における噴射パターンを示す図である。

【図 20】

比較例 3 で得られた電池の充放電カーブを示す図である。

【図 21】

鉄オリビン、グラファイト、チタン酸リチウム、スピネルマンガン、ハードカーボン単独の電気的特性を示す図である。

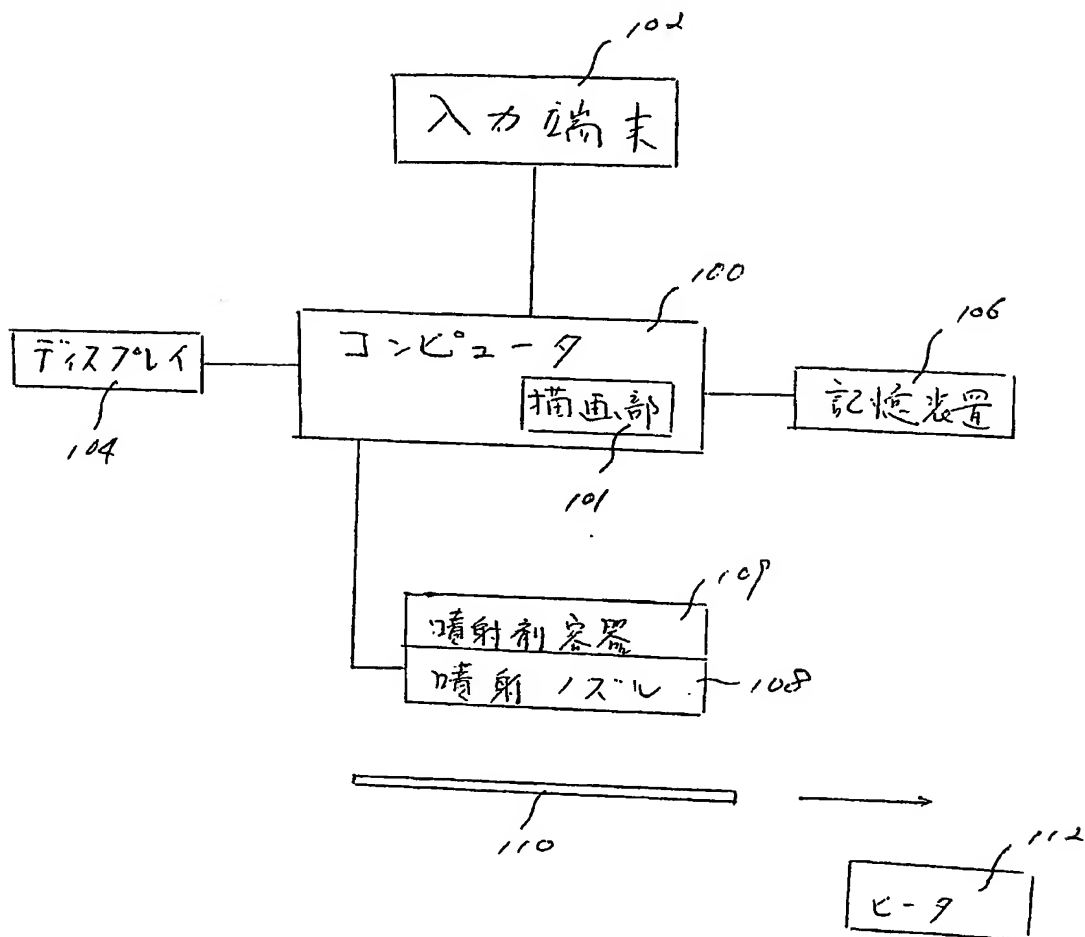
【符号の説明】

- 100…コンピュータ、
- 101…描画部、
- 102…入力端末、
- 104…ディスプレイ、
- 106…記憶装置、
- 108…噴射ノズル、
- 109…噴射剤容器、
- 110…集電体、
- 111…電極層、
- 112…ヒータ、
- 120…二次電池、
- 122…ラミネートフィルム、
- 124…正極端子、
- 126…負極端子、
- 200…組電池ユニット、
- 202…外装ケース、
- 204…端子、
- 300…組電池、
- 302…連結板、
- 304…連結ネジ、
- 400…車両。

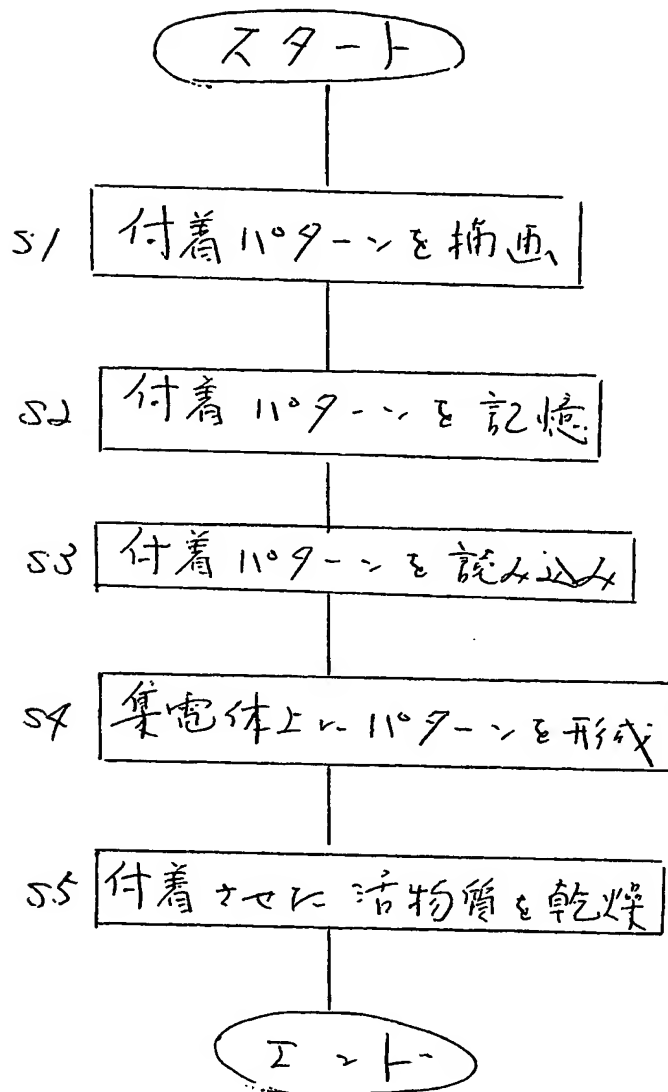
【書類名】

図面

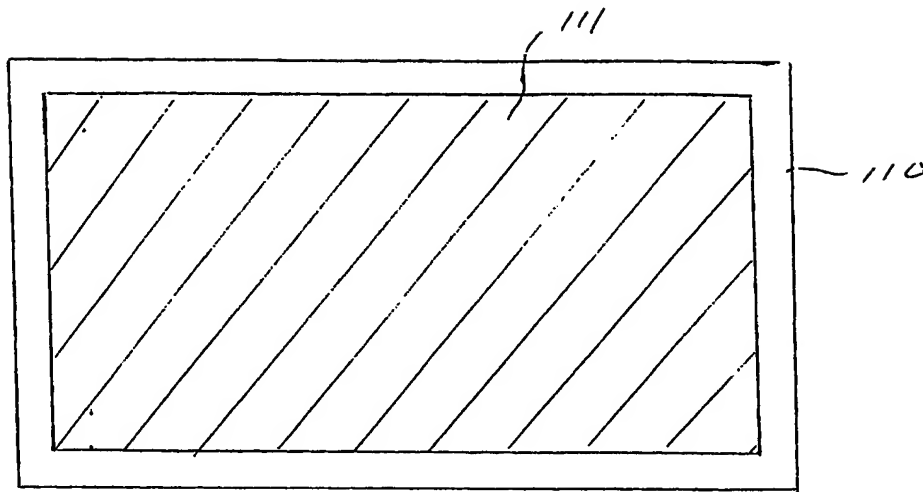
【図 1】



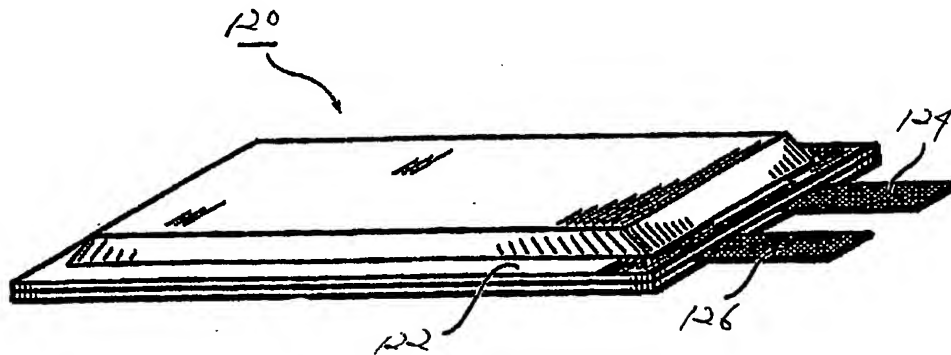
【図3】



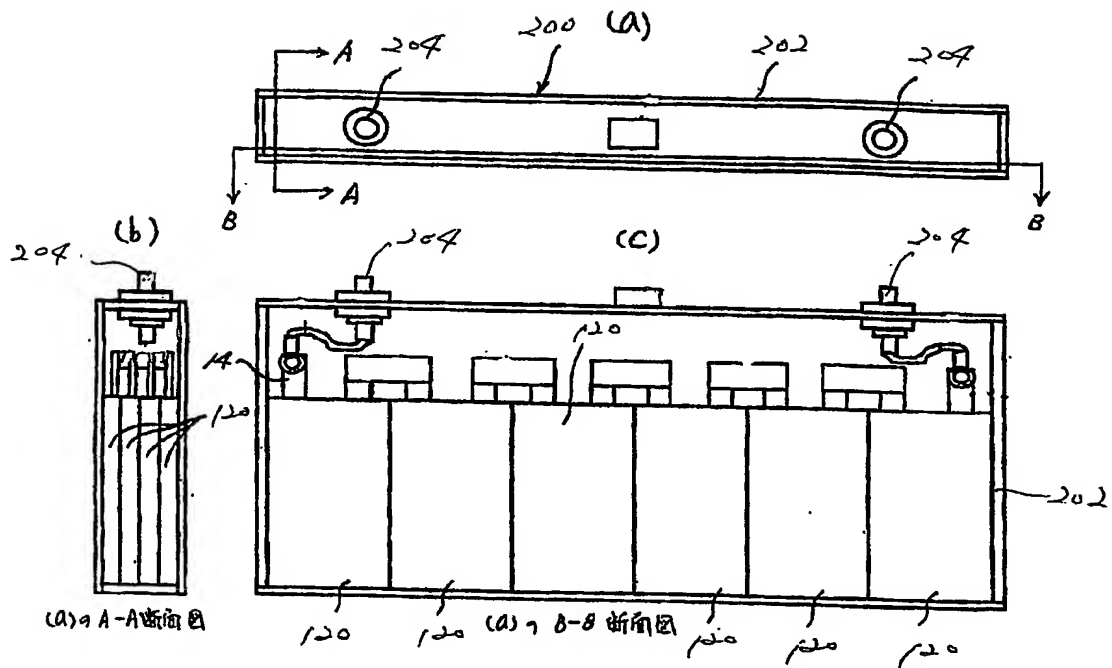
【図4】



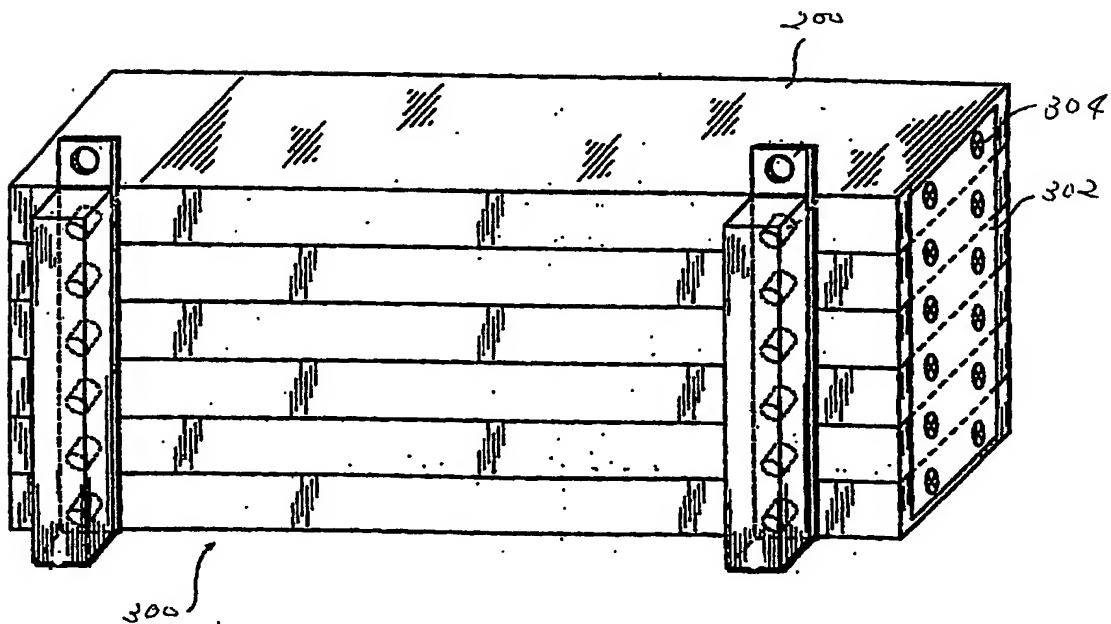
【図5】



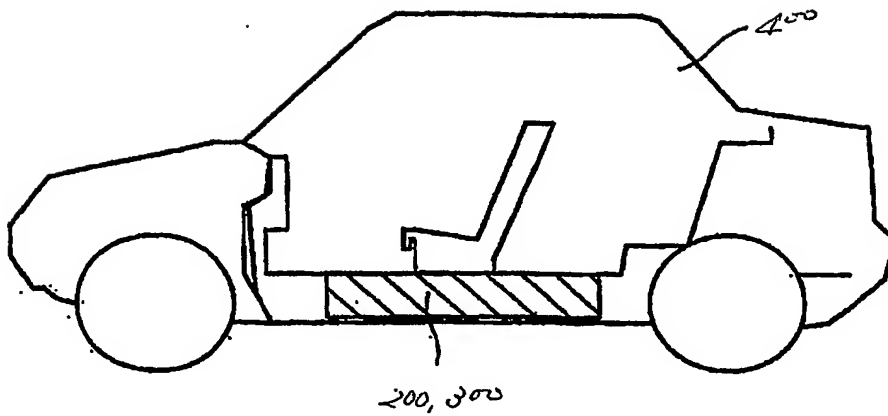
【図 6】



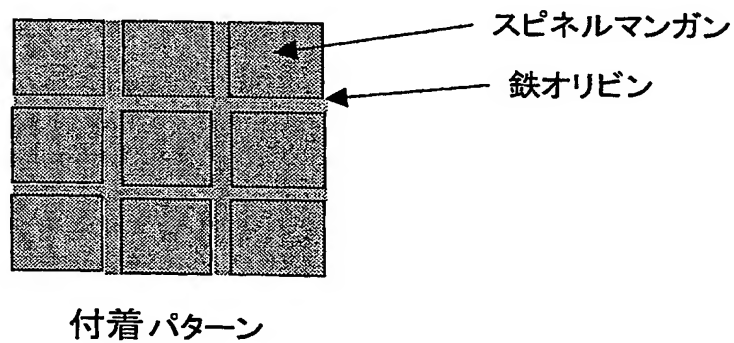
【図 7】



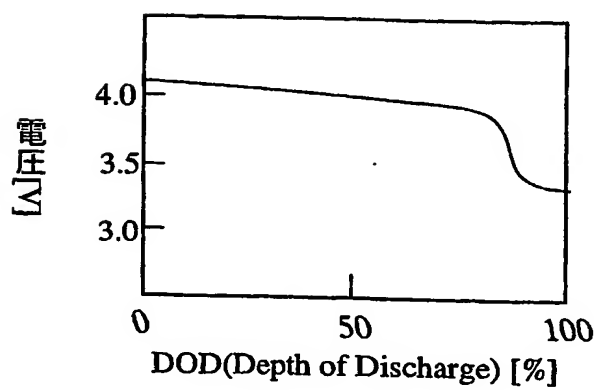
【図8】



【図9】

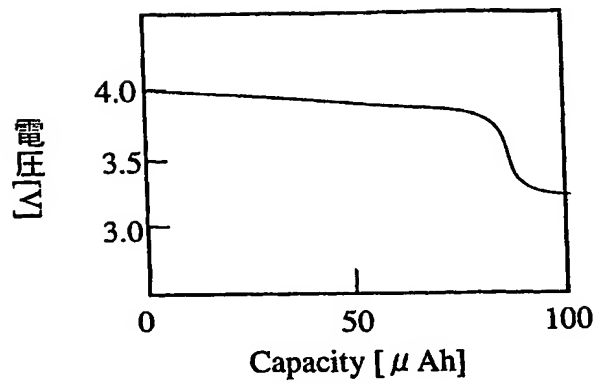


【図10】



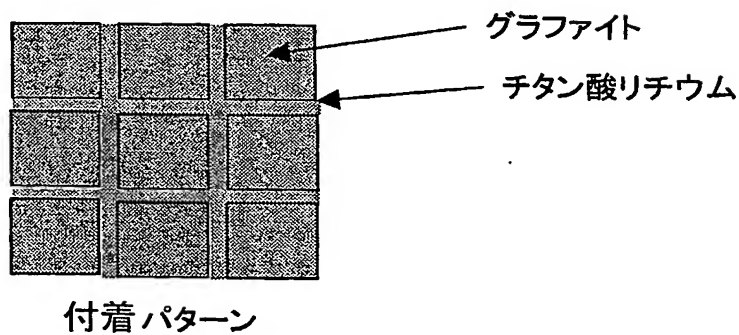
スピネルマンガン:鉄オリビン=9:1の放電カーブ

【図 1 1】

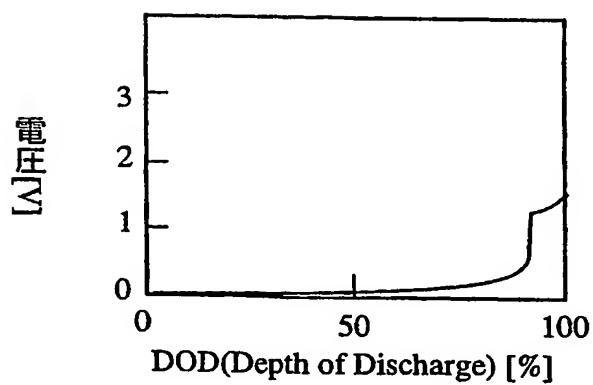


スピネルマンガン:鉄オリビン=9:1の放電カーブ
(対極グラファイト)

【図 1 2】

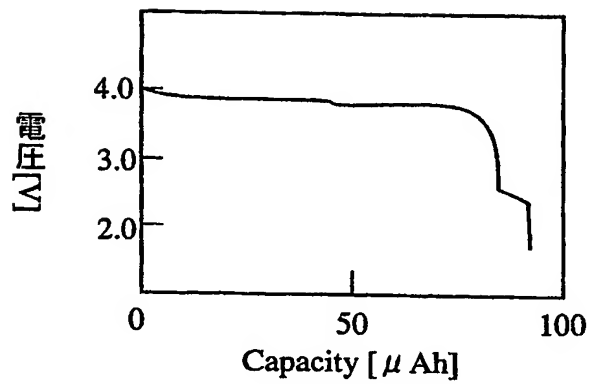


【図 1 3】



グラファイトとチタン酸リチウムを9:1の放電カーブ

【図 14】



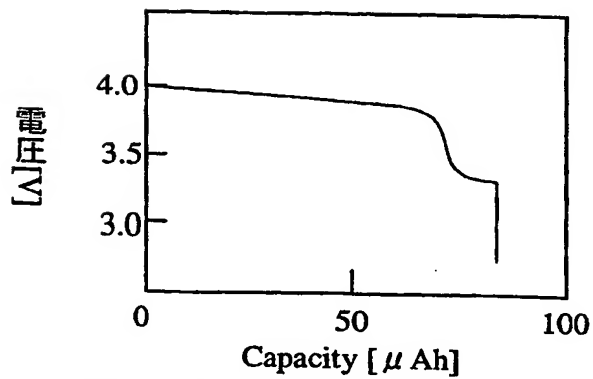
グラファイト:チタン酸リチウム=9:1の放電カーブ
(対極スピネルマンガン)

【図 15】



付着パターン

【図 16】



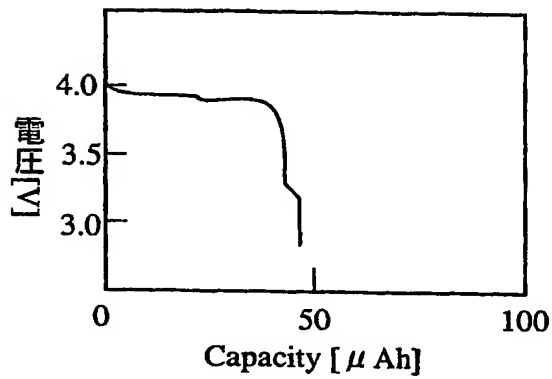
スピネルマンガン:鉄オリビン=9:1の放電カーブ
(対極グラファイト)

【図 17】



比較例2の付着パターン

【図 18】



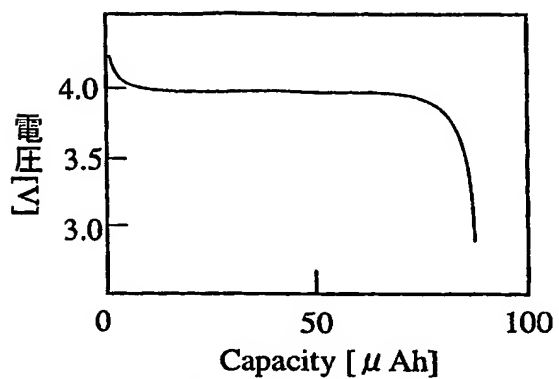
グラファイト:チタン酸リチウム=9:1の放電カーブ
(対極スピネルマンガン)

【図 19】



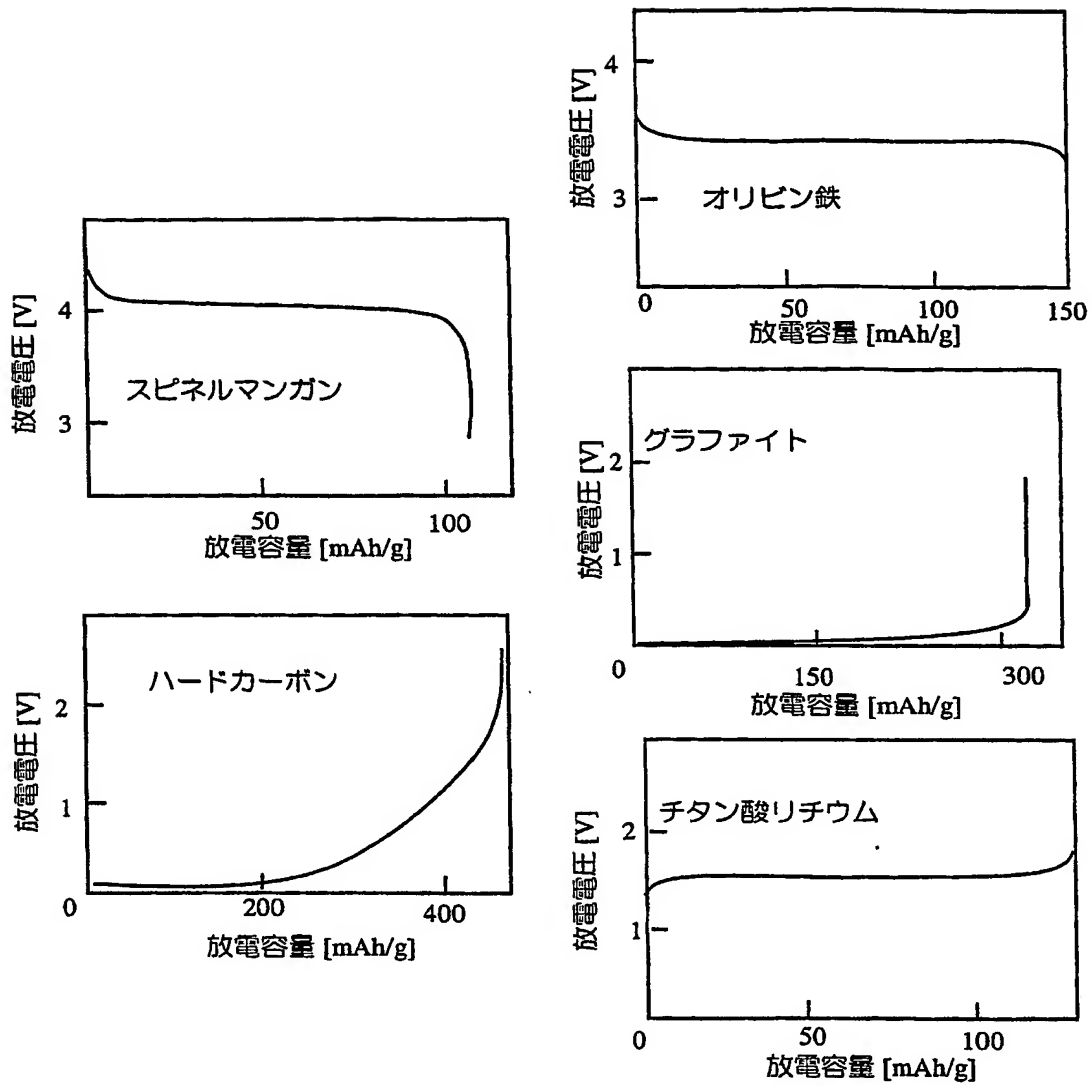
比較例3の付着パターン

【図 20】



スピネルマンガン(正極)とグラファイト(負極)電池の放電カーブ

【図 21】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 二次電池用電極に任意の充放電特性を与える。

【解決手段】 まず、コンピュータが、電気的特性の異なる複数の種類の活物質のそれぞれを集電体上の別々の領域に付着させるための付着パターンを取得し（S3）、コンピュータが制御する噴射ノズルから、取得した付着パターンに応じてそれぞれの種類の活物質を多数の粒子として噴射させ集電体上に付着させる（S4）。

【選択図】

図3

特願 2003-174136

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003997]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

氏 名

日産自動車株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.